

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)
(11) 【公開番号】 特開平 10-188993	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 10-188993
(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 7 月 21 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 10 year (1998) July 21 day
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池	(54) [Title of Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
H01M 4/62	H01M 4/62
4/02	4/02
10/40	10/40
【FI】	[FI]
H01M 4/62 Z	H01M 4/62 Z
4/02 C	4/02 C
10/40 Z	10/40 Z
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 10	[Number of Claims] 10
【出願形態】 FD	[Form of Application] FD
【全頁数】 6	[Number of Pages in Document] 6
(21) 【出願番号】 特願平 8-355643	(21) [Application Number] Patent application Hei 8-355643
(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 12 月 24 日	(22) [Application Date] Heisei 8 year (1996) December 24 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000006747	[Applicant Code] 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー	[Name] RICOH COMPANY, LTD.
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号	[Address] Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-Chome 3-6
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 井上 智博	[Name] Inoue Tomohiro
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式	[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-Chome 3-6

会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】 谷内 將浩

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】 林 嘉隆

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 正極中の活物質の利用率を高めて、高容量とした非水電解質二次電池の提供。

【解決手段】 少なくとも正極、非水電解液を含有する電解質層およびリチウムを吸蔵放出可能な負極からなる非水電解質二次電池において、正極が導電剤を含有し、該導電剤が膨張黒鉛を含んで構成されたものであることを特徴とする二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも正極、非水電解液を含有する電解質層およびリチウムを吸蔵放出可能な負極からなる非水電解質二次電池において、正極が導電剤を含有し、該導電剤が膨張黒鉛を含んで構成されたものであることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 膨張黒鉛が膨張黒鉛または膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物であって、その平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】 膨張黒鉛または膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の結晶層間距離 d_{002} が 0.337 nm 以下で、C 軸方向

Ricoh Company, Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Yanai Masahiro

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-Chome 3-6 Ricoh Company, Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Hayashi Yoshitaka

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-Chome 3-6 Ricoh Company, Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Offer of nonaqueous electrolyte secondary battery which raising use ratio of active substance in positive electrode, it makes high capacity.

[Means of Solution] Secondary battery which designates that regarding nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of positive electrode, electrolyte layer which at least contains nonaqueous electrolyte solution, and lithium intercalatable and deintercalatable negative electrode, positive electrode contains conductor, it is something to which said conductor includes expanded graphite and is constituted as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Secondary battery which designates that regarding nonaqueous electrolyte secondary battery which consists of at least positive electrode, electrolyte layer which contains nonaqueous electrolyte solution, and lithium intercalatable and deintercalatable negative electrode, positive electrode contains conductor, it is something to which said conductor includes expanded graphite and is constituted as feature.

[Claim 2] The secondary battery which is stated in Claim 1 where expanded graphite being expanded graphite or milled product of compression molded article of expanded graphite, average particle diameter is 1 to 30 m .

[Claim 3] The secondary battery which is stated in Claim 1 or 2 where crystal interlayer spacing d_{002} of expanded graphite

の結晶子の大きさ L_c が 10 nm 以上である請求項 1 または 2 記載の二次電池。

【請求項 4】 膨張黒鉛または膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1、2 または 3 記載の二次電池。

【請求項 5】 膨張黒鉛または膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の真密度が 2.00 g/cm^3 以上である請求項 1、2、3 または 4 記載の二次電池。

【請求項 6】 膨張黒鉛または膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の正極中での含有量が正極全重量の 5 重量% 以下である請求項 1、2、3、4 または 5 記載の二次電池。

【請求項 7】 正極活性物質がリチウム含有複合酸化物である請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の二次電池。

【請求項 8】 リチウム含有複合酸化物が、リチウム含有マンガン複合酸化物である請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】 正極が導電性高分子を含有しているものである請求項 1、2、3、4、5、6、7 または 8 記載の二次電池。

【請求項 10】 電解質層が、高分子固体電解質層である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけ OA 分野においてはデスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で

or milled product of compression molded article of expanded graphite below the 0.337 nm , size L_c of the crystallite of C-axis direction is above 10 nm .

[Claim 4] Secondary battery which is stated in Claim 1, 2 or 3 where specific surface area of the expanded graphite or milled product of compression molded article of expanded graphite is above $10\text{ m}^2/\text{g}$.

[Claim 5] Secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3 or 4 where the density of expanded graphite or milled product of compression molded article of expanded graphite is above the 2.00 g/cm^3 .

[Claim 6] Secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3, 4 or the 5 where content in positive electrode of the expanded graphite or milled product of compression molded article of expanded graphite is 5 weight % or less of positive electrode total weight.

[Claim 7] Secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3, 4, the 5 or 6 where positive electrode active material is lithium containing composite oxide.

[Claim 8] Lithium containing composite oxide, is lithium containing manganese composite oxide, secondary battery which is stated in Claim 7.

[Claim 9] Secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 which are something where the positive electrode contains conductive polymer.

[Claim 10] Electrolyte layer, secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 or 9 which are a polymeric solid electrolyte layer.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards non aqueous electrolyte secondary battery.

[0002]

[Prior Art] Progress of miniaturization, thinning, weight reduction of electronic equipment of recent years is remarkable. Especially from desktop type miniature weight reduction it has done to laptop type, notebook type regarding the OA field. In addition, also field of electronic memopad, electronic still camera or other new miniature electronic equipment appears. Furthermore also development of memory card which is a new memory media in addition to miniaturization of conventional

これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。

【0003】これらに用いる負極活物質としては、リチウム金属を電極として用いると、高起電力が得られ、軽量で高密度化しやすいが、充放電によって、デンドライトが生成し、これが電解液を分解するなどの悪影響を与え、さらに、このデンドライトが成長すると正極に達し、電池内短絡を起こすという問題点があった。そこで、リチウム合金を負極として用いると、このような問題は緩和されるが、二次電池として満足できるような容量が得られなかった。このため、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出でき、安全性の高い炭素材料を用いることが提案され、今日まで多くの研究がなされてきた。たとえば、特開平2-66856に負極活物質として、フルフリル樹脂を1100°Cで燃焼した導電性炭素材料を用いることが提案されている。また、特開昭61-277515には、芳香族ポリイミドを不活性雰囲気下で2000°C以上の温度で熱処理して得られる導電性炭素材料を負極活物質に用いることが開示され、さらに、特開平4-115457には易黒鉛性球状炭素を黒鉛化したものを負極活物質に用いることが開示されている。さらに、特開昭61-77275ではフェノール系高分子を熱処理したポリアセン構造の絶縁性あるいは半導体性の炭素材料を電極に用いた二次電池が開示されている。

【0004】一方、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_6 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 などの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物などがあり、無機材料を活物質とした例が数多く研究されてきた。さらに、最近では、高エネルギー化のために作動電圧が4Vを示す、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等、 $LiMO_2$ で示される層状構造を有する複合酸化物、または LiM_2O_4 で示されるスピネル構造を有するリチウム複合酸化物が提案されている（特公昭63-59507、特公平8-21431）。これらのリチウム複合酸化物は、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を出発原料として、高温で焼成することにより合成される。これらの活物質は、結着剤を溶解した溶媒中で、導電性を付与するための導電剤とともに混合分散して、集電体

hard disk, floppy disk, is advanced. In wave of miniaturization, thinning, weight reduction of this kind of electronic equipment, making high performance has been required to also secondary battery which supports these electric power. During this kind of demand, development of lithium secondary battery was advanced quickly as high energy density battery which is substituted to lead storage battery and NiCd battery.

[0003] As negative electrode active substance which is used for these, when it uses lithium metal, as the electrode high electromotive force is acquired, high densification is easy to do with light weight. With charge-discharge, dendrite forms, this disassembles electrolyte solution such as, gives adverse effect. Furthermore, when this dendrite grows, there was a problem which reaches to the positive electrode, causes short circuit inside battery. Then, when it uses lithium alloy, as negative electrode this kind of problem is eased, but, could not acquire kind of capacity which it can be satisfied as the secondary battery. Because of this, lithium intercalation and release it to be possible as negative electrode active substance. It is proposed that carbon material where safety is high is used. You did many researches to today. It has been proposed furfuryl resin to for example, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-66856 as negative electrode active substance, that the electrical conductivity carbon material which burnt with 1100 °C is used. In addition, using electrical conductivity carbon material which under insert atmosphere, thermal processing does the aromatic polyimide with temperature of 2000 °C or higher and is acquired for negative electrode active substance is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-277515. Furthermore, using those which graphitization do easily graphitized spherical shape carbon, to Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-115457 for negative electrode active substance is disclosed. Furthermore, with Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-77275, secondary battery which uses the carbon material of insulating property or semiconductor property of polyacene structure which thermal processing is done phenol type polymer for electrode, has been disclosed.

[0004] On one hand, as positive electrode active material, there is a TiS_2 , MoS_2 , Co_2S_6 , V_2O_5 , the MnO_2 and CoO_2 or other transition metal oxide, or transition metal chalcogen compound etc. Example which designates inorganic material as active substance was many researched. Furthermore, recently, operating voltage shows 4V because of energy-raising, the lithium cobalt oxide, lithium nickel oxide etc, composite oxide which possesses layered structure which is shown with $LiMO_2$, or lithium composite oxide which possesses spinel structure which is shown with LiM_2O_4 is proposed, (Japan Examined Patent Publication Sho 63-59507 and Japanese Examined Patent Application 8-21431). These lithium composite oxide are synthesized by calcining with high

上に塗布乾燥して電極を作製する。ここで、導電剤には、これまで天然黒鉛、人造黒鉛等が一般的に用いられてきたが、これらは、十分な導電性が得られる含有量にすると、活物質の含有量が減ることになり、高容量化には不利であり、一方、導電剤の含有量を減らすと、十分な導電性が得られず、正極活物質の利用率が低く、やはり、容量が低下してしまった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、正極中の活物質の利用率を高めて、高容量な非水電解質二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するには、正極用導電剤が、膨張黒鉛、または膨張黒鉛あるいは膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物を含んでいると、その含有量が少量であっても、正極活物質の利用率を最大に高めて、高容量な非水電解質二次電池が得られることを見出し、この知見に基づいて、本発明に到達し、前記の技術課題を解決することができた。以下、本発明の非水電解質二次電池について説明する。

【0007】 1. 導電剤

本発明で用いる導電剤は、前述のとおり、膨張黒鉛、または膨張黒鉛あるいは膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物を含んで構成されるものである。前記膨張黒鉛は公知の方法によって得られるものが使用でき、特にその種類には制限はないが、例えば、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高結晶化した黒鉛を濃硫酸と硝酸の混酸、濃硫酸と過マンガン酸カリウムの混酸、濃硫酸と過酸化水素水の混酸等の強酸化性溶液に浸漬させる化学処理、電解処理等の酸化処理を行ない、黒鉛一硫酸層間化合物を生成させ、水洗、乾燥してから急速加熱して黒鉛結晶のC軸方向に膨張させたものが挙げられる。

temperature with carbonate, hydroxide, nitrate salt etc as starting material. These active substance, in solvent which melts adhesive, with conductor in order to grant electrical conductivity blending doing. coating and drying doing on collector, it produces electrode. Here, natural graphite, artificial graphite etc was used to conductor, so far generally. These when it makes content where sufficient electrical conductivity is acquired, decide that the content of active substance decreases, it is disadvantageous in capacity increase. When content of conductor is decreased, sufficient electrical conductivity is not acquired. use ratio of positive electrode active material was low, after all, capacity decreased.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] Objective of this invention, raising use ratio of active substance in positive electrode, is to offer the high capacity nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0006]

[Means to Solve the Problems] Aforementioned objective is achieved, conductor for positive electrode, when the expanded graphite, or expanded graphite, or milled product of compression molded article of expanded graphite is included, content being trace, raising use ratio of positive electrode active material in the maximum, discovering fact that high capacity nonaqueous electrolyte secondary battery is acquired. On basis of this knowledge, it arrived in this invention, it was possible to solve aforementioned technology problem. You explain below, concerning nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention.

[0007] 1. conductor

As for conductor which is used with this invention, aforementioned sort, it is something which is constituted by including the expanded graphite, or expanded graphite, or milled product of compression molded article of expanded graphite. As for the aforementioned expanded graphite, those which are acquired by known method be able to use, there is not restriction in especially the types. for example, natural graphite, Kish graphite, pyrolytic graphite or other graphite which highly crystalline conversion is done, doing chemical treatment, electrolytic treatment or other oxidation treatment which is soaked in strongly acidifying property solution of mixed acid of concentrated sulfuric acid and nitric acid, mixed acid of concentrated sulfuric acid and potassium permanganate, mixed acid of concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide water. Forming graphite-sulfuric acid intercalation compound, after water washing, drying, heating quickly, you can list those which expand to C-axis direction of graphite crystal.

【0008】前記膨張黒鉛あるいは膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物は、膨張黒鉛あるいは膨張黒鉛の圧縮成形物を粉砕することにより得られるが、膨張黒鉛を粉砕する場合、そのまま粉砕してもよいが、シート状、ブロック状、リング状等の任意の形状に圧縮成形したものを粉砕した方が、そのまま粉砕するよりも粉砕効率がよい。粉砕については、公知の機械的な粉砕法により行なうことができる。そして、塗料の分散性、成膜性、塗布膜の接着性等の点から、これらの平均粒径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、真密度が $2.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。また、導電性という点からは、結晶層間距離 d_{002} が 0.337 nm 以下、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 10 nm 以上であることが好ましい。これらは、導電剤として単独で用いても、通常の天然黒鉛、人造黒鉛と混合して用いても良い。前記本発明の導電剤は、通常、正極全重量の5重量%以下の量で使用される。

【0009】2. 正極活物質および正極

以下、本発明で用いる電池の構成について説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質は TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_6 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 などの遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物およびこれらとLiとの複合体(Li複合酸化物; LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、また、Co、Ni、Fe、Mnの一部を他の元素Xで置き換えた LiCoXO_2 、 LiNiXO_2 、 LiFeXO_2 、 LiMn_2XO_4 等)等の無機活物質が挙げられる。なかでもLi含有複合酸化物、特にLi含有Mn複合酸化物は、前述のように本発明の前記導電剤との相性が良く、少量で極めて良好な導電性を示し、これらは、例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を出発原料として、高温で焼成することにより合成される。

【0010】これら無機正極活物質には、導電性高分子などの他の活物質を含有してもよい。例えば、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{(2-a)}\text{X}_a\text{O}_4$ などの無機活物質は、それだけでは導電性が悪く、自己成形性がないため、導電剤、結着剤を大量に添加する必要がある。一方、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子材料は軽量性、加工性な

[0008] As for aforementioned expanded graphite or milled product of compression molded article of expanded graphite, is acquired by pulverization doing expanded graphite or compression molded article of expanded graphite. When pulverization it does expanded graphite, pulverization it is possible to do that way, but, when one which those which compression molding are done pulverization is done in sheet, block, ring or other optional shape, the grinding efficiency is good, compared to the case the pulverization it does that way. Concerning pulverization, it is possible to do with mechanical milling method of the public knowledge. And, from adhesiveness or other point of dispersal property, film forming behavior, painted film of paint, As for these average particle diameter, 1 to 30 m, specific surface area above $10 \text{ m}^2/\text{g}$, It is desirable for density to be above $2.00 \text{ g}/\text{cm}^3$. In addition, from point, electrical conductivity, crystal interlayer spacing d_{002} below 0.337 nm . It is desirable for size L_c of crystallite of C-axis direction to be above the 10 nm . Also mixing with conventional natural graphite, artificial graphite, it is good using with alone using these, as conductor. conductor of aforementioned this invention, usually, is used at the quantity of 5 weight % or less of positive electrode total weight.

[0009] 2. positive electrode active material and positive electrode

You explain below, concerning constitution of battery which is used with this invention. As for positive electrode active material which is used in battery of this invention TiS_2 , the MoS_2 , Co_2S_6 , V_2O_5 , MnO_2 and CoO_2 or other transition metal oxide, transition metal chalcogen compound, and you can list composite (Li composite oxide; LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 and LiMn_2O_4 . In addition, LiCoXO_2 , LiNiXO_2 , LiFeXO_2 , LiMn_2XO_4 etc which replaces portion of Co, Ni, Fe, Mn with other element X.) or other inorganic active substance of these and Li. Even among them as for Li-containing composite oxide and especially Li-containing Mn composite oxide, aforementioned way compatibility of aforementioned conductor of this invention to be good, with trace quite satisfactory electrical conductivity showing. These are synthesized by calcining with high temperature with for example carbonate, hydroxide, nitrate salt etc as starting material.

[0010] It is possible to these inorganic positive electrode active material, to contain conductive polymer or other other active substance. As for for example, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{(2-a)}\text{X}_a\text{O}_4$ or other inorganic active substance, with just that electrical conductivity is bad. Because there is not a self moldability, it is necessary to add conductor, adhesive to

どの利点を持ち合わせているが、体積当りのエネルギー密度が低いという欠点を持っている。そのため、前記無機活物質および導電性高分子の互いの欠点を補う方法として、前記両者の複合体電極が提案されている（特開昭63-102162、特開昭63-314763、特開平3-298067、特開平4-322057、特開平6-68866、特開平6-318452）。本発明の前記導電剤は、前記のような導電性高分子との無機活物質の複合化電極に使用すると、非常に良好な塗布膜が形成でき、極めて効果的である。

【0011】このような導電性高分子との複合化の場合にも、本発明の導電剤は、非常に良好な塗布膜が形成でき、極めて効果的である。これらの活物質は、上記導電性高分子を含む場合には、結着剤を溶解した溶媒中で、本発明の導電剤を加え混合分散して、集電体上に塗布乾燥して電極を作製する。前記結着剤としては、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロブレン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらは、単独で用いられ、または混合、さらに、共重合などによって、耐電解液性を強化して用いられる。従って、電解液に溶解、または反応しなければ前記のものに限定されるものではない。また、これらの結着剤の含有量は、1～20重量%が好ましい。

【0012】3. 負極活物質および負極

本発明の非水電解質二次電池に用いられる負極材料としては、リチウム金属、Pb、Bi、Snなどの低融点金属とLiとの合金、Li-Al合金などのリチウム合金、炭素材料などが用いられる。これらの中で炭素材料が最も好ましく、この例としては、フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400～800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性ないし半導体炭素体、石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800から1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるもの、および天然黒鉛などの黒鉛系炭素体が挙げられ、これらに限定されるものではなく、さらにこれらは単独、あるいは二種

the large scale. On one hand, polyacetylene, polypyrrole, polyaniline or other conductive polymer material it has with lightness, fabricability or other benefit, but, has deficiency that energy density of per volume is low. Because of that, composite electrode of aforementioned both is proposed as the aforementioned inorganic active substance and method which supplies mutual deficiency of conductive polymer, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-102162, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-314763, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-298067, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-322057, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-68866 and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-318452). When aforementioned way you use for composite making electrode of inorganic active substance of the conductive polymer, satisfactory painted film be able to form aforementioned conductor of the this invention, very, quite it is effective.

[0011] Even in case of composite making of this kind of conductive polymer, satisfactory painted film be able to form conductor of this invention, very, quite it is effective. As for these active substance, when above-mentioned conductive polymer is not contained, in solvent which melts adhesive, blending doing including the conductor of this invention, coating and drying doing on collector, it produces electrode. As aforementioned adhesive, listing Teflon, polyethylene, nitrile rubber, polybutadiene, butyl rubber, polystyrene, styrene/butadiene rubber, nitrocellulose, cyanoethyl cellulose, polyacrylonitrile, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, polychloroprene, polyvinyl pyridine etc. These are used with alone, or mixture, strengthening electrolyte resistance furthermore, with copolymerization etc, are used. Therefore, if it does not melt in electrolyte solution, or does not react, it is not something which is limited in aforementioned ones. In addition, as for content of these adhesive, 1 to 20 weight % is desirable.

[0012] 3. negative electrode active substance and negative electrode

As cathode material which is used for nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, It can use lithium metal, alloy of Pb, Bi, Sn or other low melting point metal and Li, Li-Al alloy or other lithium alloy, carbon material etc. Among these carbon material is desirable. As this example, listing insulating property or semiconductor carbon body which is acquired by calcining phenol, polyimide or other synthetic polymer, natural polymer with reducing atmosphere of 400 to 800 °C, electrically conductive carbon body which is acquired by calcining coal, pitch, synthetic polymer, or natural polymer with the reducing atmosphere with 800 to 1300 °C, those which are acquired coke, pitch, synthetic polymer, natural polymer by under reducing atmosphere

類以上を混合して用いてもよい。炭素体のシート化は、炭素体と、前記正極の場合と同様な結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作製される。

【0013】前記正負極電極は、これを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。

【0014】4. 正負極集電体

本発明に使用する正極集電体としては例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタンなどの金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維などからなる網や不織布が挙げられる。中でも電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性などを考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。更に好ましくはその軽量性、電気化学的安定性からアルミニウムが好ましい。

【0015】さらに本発明に使用される正極集電体層および/または負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに密着性も向上し電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作成においては粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムを用いるのが好ましい。アルミニウムは柔らかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化処理を施すことが難しく、アルミニウム自体の変形を招いてしまう。これに対して、エッチング処理はアルミニウムの変形やその強度自体を下げることなく、ミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0016】5. 非水電解液

非水電解液を構成する電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3

calcining with the temperature of 2000 °C or higher, and natural graphite or other graphitic carbon body. It is not something which is limited in these, furthermore mixing the alone, or two kinds or more, it is possible to use these. making sheet of carbon body, uses carbon body and wet type paperlaying method from adhesive which is similar to case of aforementioned positive electrode, it is produced from paint which mixes suitable adhesive to carbon material by the painting method.

[0013] As for aforementioned positive and negative electrodes, can produce in collector by according to need, bearing with coating, glueing and the pressure bonding or other method.

[0014] 4. positive and negative collectors

As positive electrode collector which is used for this invention for example you can list, stainless steel, gold, platinum, nickel, aluminum, molybdenum, titanium or other metal sheet, metal foil, metal net, punched metal, expanded metal, or net and nonwoven fabric which consist of metal plating fiber, metal vapor deposited wire, metal-containing synthetic fiber etc. When of electrical conductivity, chemical stability, electrochemical stability, economy, fabricability etc is thought even among them, especially it is desirable to use aluminum, stainless steel. Furthermore aluminum is desirable from lightness, electrochemical stability of preferably.

[0015] Furthermore as for surface of positive electrode collector layer and/or negative electrode collector layer which is used for this invention, the surface roughening it is desirable to be done. As contact area of active material layer becomes large, by administering surface roughening, also adhesion improves, there is an effect which lowers impedance as battery. In addition, adhesion of active substance by administering surface roughening at the time of electrode drawing up making use of paint solution, and collector it can improve largely. There is grinding, a blast treatment, chemical or an electrochemical etching due to emery paper as surface roughening. Because of this surface roughening is possible collector. Especially in case of stainless steel, blast treatment. In case of aluminum, it is desirable to use etched aluminum which etching treatment is done. As for aluminum because it is a soft metal, with blast treatment it is difficult to administer effective surface roughening. deformation of aluminum itself is caused. Vis-a-vis this, as for etching treatment surface surface roughening is possible effectively with order of micro without deformation of aluminum and lowering strength itself. As surface roughening of aluminum it is most desirable method.

[0016] 5. nonaqueous electrolyte solution

As electrolyte salt which forms nonaqueous electrolyte solution, listing LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , the LiBF_4 , LiBr , Li

3. $\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが挙げられ、特に限定されるものではない。電解質濃度としては、使用する電極、電解液によって異なるが、0.1~10 mol/lが好ましい。そして、非水電解液を構成する溶媒としては、たとえば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシスルホランなどの硫黄化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いても良い。

【0017】また、本発明では高分子固体電解質を用いる場合にも大きな効果があり、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどのポリマーマトリックスとして、これらに電解質塩を溶解した複合体、あるいは、さらに溶媒を含有するゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキシド、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、高分子量複合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質などが挙げられる。

【0018】本発明の電池においてはセパレーターを使用することができる。セパレーターとしては電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーター例としてはガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレンなどの高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

【0019】

【実施例】

実施例 1

Li_2CO_3 と CoCO_3 を、1.5/1のモル比で混合して、空气中900℃で5時間焼成することにより、 LiCoO_2 を合成した。さらに、天然黒鉛50gを98重量%の濃硫酸500gに入れて攪拌し、25重量%の過酸化水素水を加えて、黒鉛層間化合物を得た。そして、これを水洗乾燥して800℃に加熱して200倍に膨張させた膨張黒鉛を作製した。この膨張黒鉛をロールでシート状に圧縮成形して、ジェットミルで平均粒径7.5 μm に粉碎して、膨張黒鉛の圧縮成

CF_3SO_3 , $\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{Li C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ etc. It is not something which especially is limited. As electrolyte concentration, it differs depending upon electrode, electrolyte solution which is used, but the 0.1 to 10 mol/l is desirable. And, as solvent which forms nonaqueous electrolyte solution, for example, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, dimethoxy ethane or other ethers. dimethylformamide, dimethylacetamide or other amides. acetonitrile, benzonitrile or other nitriles. dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone or other sulfur compound. dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, methyl isopropyl carbonate or other linear carbonate ester. You can list ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate or other cyclic carbonate ester etc. It is not something which is limited in these, in addition, mixing the 2 kinds or more, it is good using these even with alone.

[0017] In addition, when with this invention polymeric solid electrolyte is used even, there is big effect. As polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile or other polymer matrix, composite which melts electrolyte salt in these, or, furthermore gel crosslink which contains solvent, polymeric solid electrolyte which low molecular weight polyethylene oxide, crown ether or other ionically disassociated group does grafting in polymer main chain, gel polymeric solid electrolyte etc which contains aforementioned electrolyte solution in the high molecular weight polymer, can list.

[0018] Separator can be used regarding battery of this invention. As separator it is a low resistance vis-a-vis ion migration of electrolyte solution. At same time it is good to use those which are superior in solution retention. nonwoven fabric filter which consists of glass fiber, filter, polyester, Teflon, Polyflon, polypropylene or other polymer fiber as that kind of separator example, nonwoven fabric filter etc which glass fiber and those polymer fiber blend is done can be listed.

[0019]

[Working Example(s)]

Working Example 1

Mixing Li_2CO_3 and CoCO_3 with mole ratio of 1.5/1, LiCoO_2 was synthesized 5 hours by calcining with 900 °C in the air. Furthermore, inserting natural graphite 50g in concentrated sulfuric acid 500g of 98 weight %, it agitates. Including hydrogen peroxide water of 25 weight %, graphite intercalation compound was acquired. And, water washing drying this, heating to 800 °C. expanded graphite which expands 200 times was produced. With roll compression molding doing this expanded

形物の粉砕物を作製した。これの d_{002} は、 0.336 nm 、 L_c は 42 nm 、比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.25\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0020】ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 4重量部をN-メチルピロリドン67重量部に溶解して、上記 LiCoO_2 89重量部、上記膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物7重量部を加えて、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを、大気中にてドクターブレードを用いて、 $20\text{ }\mu\text{m}$ Al箔上に塗布し、 130°C 20分間乾燥させ、ロールプレスして、膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の正極を作製した。以上のように作製した正極(φ 20 mm)と、対極にLi金属、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜を電解液には、 LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液 2.0 mol/l を用いて、コインセルを作製し、充放電試験を行った。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、 1.5 mA の電流で電池電圧が 4.2 V になるまで充電し、10分の休止後、 1.5 mA の電流で、電池電圧が 3.0 V まで放電し、放電容量を測定し、放電容量密度(mAh/cm^3)を求めて、表1に示した。

【0021】実施例2

LiOH 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を、 $1.0/0.9/0.1$ のモル比で混合し、空気中 800°C で24時間焼成して、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を合成し、これを正極活物質とした以外は、実施例1と同様である。

【0022】実施例3

Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 を $1/2$ モル比で混合して、空気中で 850°C 10時間焼成して、 LiMn_2O_4 を合成した。さらに、実施例1と同様な膨張黒鉛をロールでシート状に圧縮成形して、ジェットミルで平均粒径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ に粉砕して、膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物を作製した。これの d_{002} は、 0.336 nm 、 L_c は 55 nm 、比表面積 $32\text{ m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.26\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3重量部をN-メチルピロリドン67重量部に溶解して、上記 LiCoO_2 94重量部、上記膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物3重量部を加えて、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを、大気中にてドクターブレードを用いて、 $20\text{ }\mu\text{m}$ Al箔上に塗布し、 130°C 20分間乾燥させ、ロールプレスして、膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ の正極を作製した。

graphite in sheet. With jet mill pulverization doing in average particle diameter $7.5\text{ }\mu\text{m}$, it produced milled product of the compression molded article of expanded graphite. As for this d_{002} , 0.336 nm , L_c was 42 nm , specific surface area $20\text{ m}^2/\text{g}$, density $2.25\text{ g}/\text{cm}^3$.

[0020] Melting polyvinylidene fluoride (PVDF) 4 parts by weight in N-methyl-pyrrolidone 67 parts by weight. Including above-mentioned LiCoO_2 89 parts by weight, milled product 7 parts by weight of compression molded article of above-mentioned expanded graphite. With roll mill method, blending doing under insert atmosphere, it manufactured the paint for positive electrode. This, in atmosphere painting it does on $20\text{ }\mu\text{m}$ Al foil making use of the doctor blade. 130°C 20 min drying, roll press doing. positive electrode of membrane thickness $50\text{ }\mu\text{m}$ was produced. Like above positive electrode which is produced (20 mm) and, for counter electrode Li metal, as separator polypropylene, porous membrane, for electrolyte solution, making use of ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5 and volume ratio) solution 2.0 mol/l of LiPF_6 . coin cell was produced, charge-discharge test was done. As for charge-discharge test making use of Hokuto Electronics make HJ-201B charge-discharge measuring apparatus. Until with current of 1.5 mA battery voltage becomes 4.2 V , it charges. After stoppage of 10 min, with current of 1.5 mA , battery voltage discharges to 3.0 V . It measured discharge capacity, sought discharge capacity density (mAh/cm^3), showed in Table 1.

[0021] Working Example 2

LiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ is mixed with mole ratio of $1.0/0.9/0.1$. 24 hours calcining with 800°C in air, it synthesizes the $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. Other than designating this as positive electrode active material, it is similar to Working Example 1.

[0022] Working Example 3

Mixing Li_2CO_3 and Mn_2O_3 with $1/2$ mole ratio. 850°C 10 hours calcining in air, it synthesized LiMn_2O_4 . Furthermore, with roll compression molding doing expanded graphite which is similar to Working Example 1 in sheet. With jet mill pulverization doing in average particle diameter $1.1\text{ }\mu\text{m}$. milled product of compression molded article of expanded graphite was produced. As for this d_{002} , 0.336 nm , L_c it was 55 nm , specific surface area $32\text{ m}^2/\text{g}$, density $2.26\text{ g}/\text{cm}^3$. Melting polyvinylidene fluoride (PVDF) 3 parts by weight in N-methyl-pyrrolidone 67 parts by weight. Including above-mentioned LiCoO_2 94 parts by weight, milled product 3 parts by weight of compression molded article of above-mentioned expanded graphite, With roll mill method, blending doing under insert atmosphere, it manufactured the paint for positive

【0023】以下、実施例1と同様にして電池を作製し、評価を行なった。

実施例4

導電剤として、実施例3において、膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の平均粒径が $4.6\ \mu\text{m}$ 、 d_{002} が $0.336\ \text{nm}$ 、 L_c は $48\ \text{nm}$ 、比表面積 $27\ \text{m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ である以外は同様のものを用いた。

【0024】実施例5

導電剤として実施例3において、膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の平均粒径が $16.0\ \mu\text{m}$ 、 d_{002} が $0.336\ \text{nm}$ 、 L_c は $41\ \text{nm}$ 、比表面積 $24\ \text{m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.23\ \text{g}/\text{cm}^3$ である以外は同様のものを用いた。

【0025】実施例6

導電剤として実施例3において、膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物の平均粒径が $27.0\ \mu\text{m}$ 、 d_{002} が $0.337\ \text{nm}$ 、 L_c は $15\ \text{nm}$ 、比表面積 $16\ \text{m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.09\ \text{g}/\text{cm}^3$ である以外は同様のものを用いた。

【0026】実施例7

正極活物質として、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 を、 $1/1.8/0.2$ のモル比で混合し、空气中で 750°C 8時間焼成して、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ を合成した。以下、これを正極活物質として用いた以外は実施例5と同様にして、電池を作製した。

【0027】実施例8

ポリアニリン7重量部をN-メチルピロリドン67重量部に溶解して、 V_2O_5 90重量部、上記膨張黒鉛の圧縮成形物の粉砕物3重量部を加えて、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを、大気中にてドクターブレードを用いて、 $20\ \mu\text{m}$ Al箔上に塗布し、 120°C 20分間乾燥させ、ロールプレスして、膜厚 $50\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。以上のように作製した正極（ $\phi 20\ \text{mm}$ ）と、対極にLi金属、セパレータとしてポリプロピレン多孔膜を電解液には、 LiPF_6 のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート（5/5、体積比）溶液 $2.0\ \text{mol}$

electrode. This, in atmosphere painting it does on $20\ \text{m}$ Al foil making use of the doctor blade. 130°C 20 min drying, roll press doing, it produced positive electrode of film thickness $50\ \text{m}$.

[0023] It produced battery below, to similar to Working Example 1, appraised.

Working Example 4

As conductor, in Working Example 3, other than being average particle diameter of milled product of compression molded article of the expanded graphite $4.6\ \text{m}$, d_{002} $0.336\ \text{nm}$, L_c $48\ \text{nm}$, specific surface area $27\ \text{m}^2/\text{g}$, density $2.25\ \text{g}/\text{cm}^3$, used similar ones.

[0024] Working Example 5

In Working Example 3 as conductor, other than being average particle diameter of milled product of compression molded article of the expanded graphite $16.0\ \text{m}$, d_{002} $0.336\ \text{nm}$, L_c $41\ \text{nm}$, specific surface area $24\ \text{m}^2/\text{g}$, density $2.23\ \text{g}/\text{cm}^3$, used similar ones.

[0025] Working Example 6

In Working Example 3 as conductor, other than being average particle diameter of milled product of compression molded article of the expanded graphite $27.0\ \text{m}$, d_{002} $0.337\ \text{nm}$, L_c $15\ \text{nm}$, specific surface area $16\ \text{m}^2/\text{g}$, density $2.09\ \text{g}/\text{cm}^3$, used similar ones.

[0026] Working Example 7

As positive electrode active material, Li_2CO_3 , Mn_2O_3 and Fe_2O_3 , are mixed with themole ratio of $1/1.8/0.2$. 750°C 8-hour calcining in air, it synthesized $\text{LiMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$. As positive electrode active material, below, other than using this battery was produced with as similar to Working Example 5.

[0027] Working Example 8

Melting polyaniline 7 parts by weight in N-methyl-pyrrolidone 67 parts by weight, Including V_2O_5 90 parts by weight, milled product 3 parts by weight of compression molded article of above-mentioned expanded graphite, With roll mill method, blending doing under insert atmosphere, it manufactured the paint for positive electrode. This, in atmosphere painting it does on $20\ \text{m}$ Al foil making use of the doctor blade. 120°C 20 min drying, roll press doing, it produced positive electrode of membrane thickness $50\ \text{m}$. Like above positive electrode which is produced ($20\ \text{mm}$) and, for counter

／Iを用いて、コインセルを作製し、充放電試験を行った。
充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、0.5mAの電流で電池電圧が3.7Vになるまで充電し、10分の休止後、0.5mAの電流で、電池電圧が2.5Vまで放電し、放電容量を測定し、放電容量密度 (mAh/cm³) を求めて、表1に示した。

【0028】実施例9

LiPF₆を20重量部、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5体積比)70重量部を混合し電解液を調製した。これに、ポリオキシエチレンアクリレート12.8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.2重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.02重量部を添加して混合溶解し、光重合性溶液を調製した。また、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部を、N-メチルピロリドン65重量部に溶解して、コークス2500℃焼成品32重量部を加えて、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを、大気中にて、ドクターブレードを用いて、20μm銅箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚85μmの負極を作製した。そして、実施例5で作製した正極、および上記負極を50×80mmに裁断して、上記光重合性溶液を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体化した。これらを積層して、発電要素部に均一に圧力をかけつつ、三辺を熱封止した後、残りの一辺を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、5mAの電流で電池電圧が3.0~4.2Vで充放電を行い、放電容量を表2に示した。

【0029】比較例1

実施例1において、正極導電剤を人造黒鉛(ロンザ社製KS-6)とした以外は同様である。

【0030】比較例2

実施例2において、正極導電剤を人造黒鉛(スーペリア社製デサルコ#9039)とした以外は同様である。

electrode Li metal, as separator polypropylene porous membrane, for electrolyte solution, making use of ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5 and volume ratio) solution 2.0 mol/l of Li PF₆, coin cell was produced, charge-discharge test was done. Until with current of 0.5 mA battery voltage becomes 3.7V, making use of Hokuto Electronics make HJ-201B charge-discharge measuring apparatus, it charges charge-discharge test. After stoppage of 10 min, with current of 0.5 mA, battery voltage discharges to 2.5V. It measured discharge capacity, sought discharge capacity density (mAh/cm³), showed in Table 1.

[0028] Working Example 9

Li PF₆ 20 parts by weight, ethylene carbonate / dimethyl carbonate (5/5 volume ratio) 70 parts by weight was mixed, electrolyte solution was manufactured. Adding polyoxyethylene acrylate 12.8 parts by weight, trimethylolpropane triacrylate 0.2 parts by weight, benzoin isopropyl ether 0.02 parts by weight to this. It mixed melted, manufactured photopolymerizable solution. In addition, melting polyvinylidene fluoride (PVDF) 3 parts by weight, in N-methyl-pyrrolidone 65 parts by weight. Including coke 2500 °C sintered product 32 parts by weight. With roll mill method, blending doing under insert atmosphere, it manufactured the paint for negative electrode. This, in atmosphere, painting it does on 20 m copper foil making use of the doctor blade. 120 °C 20 min drying, it produced negative electrode of membrane thickness 85 m. And, cutting off positive electrode, and above-mentioned negative electrode which are reproduced with Working Example 5 in 50 x 80 mm. permeation doing above-mentioned photopolymerizable solution, irradiation doing high pressure mercury lamp. electrolyte solution solidification was done. laminated layer doing these, while applying pressure on uniform in the electricity generating element part, heat sealing after doing, three edges, under vacuum, sealing remaining one edge, it produced battery. As for charge-discharge test making use of Hokuto Electronics make HJ-201B charge-discharge measuring apparatus. battery voltage being 3.0 to 4.2V with current of 5 mA, charge-discharge was done, discharge capacity was shown in Table 2.

[0029] Comparative Example 1

In Working Example 1, other than designating positive electrode of conductor as artificial graphite, it is similar, (Lonza make KS-6).

[0030] Comparative Example 2

In Working Example 2, other than designating positive electrode of conductor as artificial graphite, it is similar, (Superior

【0031】比較例3

実施例6において、正極導電剤を人造黒鉛（ロンザ社製KS-6）とした以外は同様である。

【0032】比較例4

実施例7において、正極導電剤を人造黒鉛（スーペリア社製デサルコ#9039）とした以外は同様である。

【0033】比較例5

実施例8において、正極導電剤を人造黒鉛（ロンザ社製KS-6）とした以外は同様である。

【0034】比較例6

実施例9において、正極導電剤を人造黒鉛（ロンザ社製KS-6）とした以外は同様である。

【0035】

【表1】

	放電容量密度 (mAh/cm ²)
実施例1	360
実施例2	451
実施例3	319
実施例4	301
実施例5	308
実施例6	282
実施例7	312
実施例8	256
比較例1	320
比較例2	383
比較例3	245
比較例4	266
比較例5	178

supplied Desulco #9039).

[0031] Comparative Example 3

In Working Example 6, other than designating positive electro de conductor as artificial graphite, it issimilar, (Lonza make KS-6).

[0032] Comparative Example 4

In Working Example 7, other than designating positive electro de conductor as artificial graphite, it issimilar, (Superior supplied Desulco #9039).

[0033] Comparative Example 5

In Working Example 8, other than designating positive electro de conductor as artificial graphite, it issimilar, (Lonza make KS-6).

[0034] Comparative Example 6

In Working Example 9, other than designating positive electro de conductor as artificial graphite, it issimilar, (Lonza make KS-6).

[0035]

[Table 1]

【0036】

[0036]

【表 2】

	放電容量 (mAh)
実施例 9	57
比較例 5	43

【0037】

【効果】

【請求項 1】正極の導電性が向上し、また、塗料の分散性が向上したことにより、高容量な非水電解質二次電池が得られた。

【請求項 2】特に、塗料の分散性向上により、成膜性の向上、高容量化につながった。

【請求項 3】特に、導電剤の導電性向上により、高容量化につながった。

【請求項 4】活物質含有量を増やすことが可能となり、高容量化につながった。

【請求項 5】特に、塗料の分散性向上により、成膜性の向上、高容量化につながった。

【請求項 6】活物質含有量を増やすことが可能となり、高容量化につながった。

【請求項 7、8】リチウム含有複合酸化物の特性を有効に引き出すことが可能となり、高容量化につながった。【請求項 9】

導電性高分子との分散性が良好で、活物質の特性を有効に引き出すことが可能となり、高容量化につながった。

【請求項 10】高分子固体電解質とのマッチングも優れており、高分子固体電解質を用いることによる容量の低下が見られなかった。

[Table 2]

[0037]

[Effect(s)]

[Claim 1] Electrical conductivity of positive electrode improved, in addition, high capacity nonaqueous electrolyte secondary battery acquired due to fact that dispersibility of paint improves.

[Claim 2] Especially, it was connected to improvement and capacity increase of the film forming behavior by dispersal property improvement of paint.

[Claim 3] Especially, it was connected to capacity increase by electrical conductivity improvement of the conductor.

[Claim 4] It becomes possible to increase active substance content, was connected to capacity increase.

[Claim 5] Especially, it was connected to improvement and capacity increase of the film forming behavior by dispersal property improvement of paint.

[Claim 6] It became possible to increase active substance content, was connected to capacity increase.

[Claim 7 and 8] It became possible to pull out characteristic of lithium containing composite oxide effectively, was connected to capacity increase. (Claim 9)

Dispersal property of conductive polymer being satisfactory, it became possible to pull out characteristic of active substance effectively, was connected to capacity increase.

[Claim 10] Also matching of polymeric solid electrolyte was superior, could not see decrease of capacity with using polymeric solid electrolyte.